

PUB-NO: DE019834657C1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19834657 C1

TITLE: Permanent hair color based on an oxidation dye precursor  
contains mixture of  
3-(beta-hydroxyethyl)amino-6-methylphenol with  
substituted aminobenzene or aminophenol and/or  
4-aminopiperidinoaniline or water-soluble salt

PUBN-DATE: February 24, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GOLINSKI, FRANK	DE
LORENZ, HERIBERT	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GOLDWELL GMBH	DE

APPL-NO: DE19834657

APPL-DATE: July 31, 1998

PRIORITY-DATA: DE19834657A ( July 31, 1998)

INT-CL (IPC): A61K007/13

EUR-CL (EPC): A61K007/13

ABSTRACT:

Hair color based on an oxidation dye precursor reacting with peroxide contains a mixture of: (a) 3-(beta-hydroxyethyl)amino-6-methylphenol (I); and (b) specified substance(s) selected from various aminobenzene and aminophenol compounds and 4-aminopiperidinoaniline and/or their water-soluble salt(s). Hair color based on an oxidation dye precursor reacting with peroxide contains a mixture of: (A) 3-(beta-hydroxyethyl)amino-6-methylphenol (I); and (B) substance(s) selected from 1-(beta-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene, 2-(2'-hydroxyethyl)-5-am- inotoluene, N,N-bis-(hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzene, 4-amino-3-methylphenol, 2-amino-5-diethylaminotoluene, 3-(diethylaminomethyl)-4-hydroxyaniline, 2-chloro-, 2-bromo-, 2,6-dichloro- and 2,6-dibromo-4-aminophenol, 2-amino-4-chloro- and -4-methylphenol, 4-aminophenol and/or 4-aminopiperidinoaniline and/or their water-soluble salt(s). If 4-amino-3-methylphenol is used, the presence of 2-amino-6-chloro-4-nitrophenol is excluded.



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 198 34 657 C 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/13**

⑳ Aktenzeichen: 198 34 657.3-43  
㉑ Anmeldetag: 31. 7. 1998  
㉒ Offenlegungstag: -  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 24. 2. 2000

**DE 198 34 657 C 1**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**  
Goldwell GmbH, 64297 Darmstadt, DE

⑦② **Erfinder:**  
Golinski, Frank, Dr., 64297 Darmstadt, DE; Lorenz,  
Heribert, 64401 Groß-Bieberau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 196 45 541 A1

⑤④ **Haarfärbemittel**

⑤⑦ Ein Haarfärbemittel mit verbesserten Färbe-, dermato-  
logischen und toxikologischen Eigenschaften enthält ein  
Gemisch aus  
a) 3-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-6-methylphenol und  
b) mindestens einer Substanz, ausgewählt aus 1-( $\beta$ -Hy-  
droxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-  
5-aminotoluol, N,N-Bis-(hydroxyethyl)-1,4-diaminoben-  
zol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Amino-5-diethylamino-  
toluol, 3-(Diethylaminomethyl)-4-hydroxyanilin, 2-Chlor-  
4-aminophenol, 2-Brom-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-  
4-aminophenol, 2,6-Dibrom-4-aminophenol, 2-Amino-  
4-phenol, 2-Amino-4-methylphenol, 2-Aminophenol,  
4-Aminophenol und/oder 4-Aminopiperidinoanilin bzw.  
deren wasserlöslichen Salzen.

**DE 198 34 657 C 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Oxidationsfarbstoff-Systems, das dauerhafte intensive Farbtöne liefert, die entweder als solche angewandt werden, oder, in Kombination mit weiteren Entwickler- und/oder Kupplersubstanzen, zur Erzielung weiterer Farbnuancen benutzt werden können und das Haar selbst bei kurzfristiger wiederholter Anwendung nicht schädigt.

Die nach wie vor in Haarfärbemitteln meist eingesetzten Entwicklersubstanzen sind 1,4-Diaminobenzol (p-Phenylendiamin) und 1-Methyl-2,5-diaminobenzol (p-Toluyldiamin). Die Verwendung dieser Substanzen wird den farbtechnischen Wünschen der Anwender zwar weitgehend gerecht, es gibt jedoch immer noch Farbnuancen, die dadurch nicht voll erreicht werden können. Darüberhinaus können diese Zusammensetzungen bei sehr empfindlichen Personen, sogenannten "Para-Allergikern", auch zu Hautreizungen führen.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, diese Nachteile durch Verwendung alternativer Entwicklersubstanzen zu beheben. Dies ist in beschränktem Umfang möglich durch den Einsatz von Tetraaminopyrimidin oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol (vgl. EP-A 7537 und EP-B 400 330); jedoch müssen dann Abstriche in der Farbtintensität mancher Nuancen hingenommen werden.

Eine weitgehend optimale Lösung dieses Problems wird durch den in der EP-A 615 743 beschriebenen Einsatz von 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluol bzw. dessen wasserlöslichen Salzen und die aus der EP-B 467 026 bekannten Triaminohydroxypyrimidine, insbesondere 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-hydroxypyrimidin, 4,5,6-Triamino-2-hydroxypyrimidin bzw. deren Salze, insbesondere die Sulfate, als Entwicklersubstanzen in Haarfärbemitteln erreicht.

Selbst dadurch bleiben jedoch noch farbtechnische Wünsche offen.

Die Erfindung geht daher von der Aufgabenstellung aus, ein Haarfärbemittel zu schaffen, das zur Herstellung einer großen Anzahl von Farbtönen geeignet ist, keinerlei hautsensibilisierende Reaktion hervorruft und das Haar selbst bei kurzzeitiger wiederholter Anwendung nicht schädigt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein solches Haarfärbemittel ein mit Peroxid reagierendes Oxidationsfarbstoff-System enthält, das aus einem Gemisch aus 3-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-6-methylphenol und mindestens einer weiteren Substanz, ausgewählt aus 1-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-5-aminotoluol, N,N-Bis-(hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Amino-5-diethylaminotoluol, 3-(Diethylaminomethyl)-4-hydroxyanilin, 2-Chlor-4-aminophenol, 2-Brom-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2,6-Dibrom-4-aminophenol, 2-Amino-4-phenol, 2-Amino-4-methylphenol, 2-Aminophenol, 4-Aminophenol und/oder 4-Aminopiperidinoanilin bzw. deren wasserlöslichen Salzen, besteht.

3-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-6-methylphenol ist bereits als Kupplersubstanz in Kombination mit 1,4-Diaminobenzol bzw. 2,5-Diaminotoluol vorgeschlagen worden.

Aus der DE-196 45 541 A1 sind auch Haarfärbemittel bekannt, die eine Kombination aus vier unterschiedlichen Farbstoffgruppen, nämlich mindestens einem p-Aminophenolderivat, wobei unter mehreren Verbindungen auch 4-Amino-3-methylphenol genannt ist, mindestens einem 5-Amino-2-methylphenol, mindestens einem m-Phenylendiaminderivat und mindestens einem 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol enthalten.

Für den Fall, daß in der erfindungsgemäßen Kombination 4-Amino-3-methylphenol vorhanden ist, soll daher die gleichzeitige Anwesenheit eines 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenols ausgeschlossen sein.

Weitere in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Gemisch einsetzbare Kupplersubstanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 1-Methoxy-2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)benzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,5-Diaminopyridin, 2,6-Diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin, 2-(Dimethylamino)-5-aminopyridin, 1,3-Diaminobenzol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 2-Chlor-4-aminophenol, 3-Aminophenol, 1-Methyl-2-hydroxy-4-aminobenzol, 5-Amino-2-methoxyphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-4- $\beta$ -hydroxyethylaminoanisol, bzw. deren wasserlöslichen Salzen.

Damit soll jedoch der Zusatz weiterer Entwickler- und Kupplersubstanzen keineswegs ausgeschlossen sein.

Bei Anwendung dieser Zusammensetzungen auf Basis einer üblichen Grundlage werden nach der Oxidation mit Peroxid sehr ausdrucksvolle, intensive, dauerhafte Haarfärbungen erhalten, die durch Zusatz entsprechender weiterer Entwickler- und Kupplersubstanzen noch zu anderen Farbnuancen variiert werden können.

Auch die zusätzliche Mitverwendung weiterer, an sich bekannter Entwicklersubstanzen ist möglich. Hierbei sind insbesondere noch 5-Aminosalicylsäure und/oder 1,2,4-Triaminobenzol zu erwähnen.

Die Gesamtkonzentration der Entwicklersubstanzen liegt üblicherweise zwischen etwa 0,05 und 5% vorzugsweise 0,1 und 4%, insbesondere 0,25 bis 0,5% und 2,5 bis 3% Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Haarfärbemittels (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von 3-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-6-methylphenol zu den weiteren genannten Substanzen liegt dabei zwischen etwa 1 : 8 bis 8 : 1, vorzugsweise etwa 1 : 5 bis 5 : 1, insbesondere 1 : 2 bis 2 : 1.

Die Kupplersubstanz(en) als Reaktionspartner der Entwicklersubstanz(en) liegen in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln grundsätzlich etwa im gleichen molaren Anteil wie die Entwicklersubstanzen vor, d. h., also in Mengen von 0,05 bis 5,0%, vorzugsweise 0,1 bis 4%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können erwünschtenfalls auch sogenannte Nuanceure zur Feineinstellung des gewünschten Farbtönen, insbesondere auch direktziehende Farbstoffe, enthalten.

Solche Nuanceure sind beispielsweise Nitrofarbstoffe wie 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, etc., vorzugsweise in Mengen von etwa 0,05 bis 2,5%, insbesondere 0,1 bis 1% Gew.-% der Farbzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel).

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können die in solchen Mitteln üblichen Grund- und Zusatzstoffe, Konditionierungsmittel, etc. enthalten, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der Monografie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989), S. 782 bis 815, beschrieben sind. Sie können als Lösungen, Cremes, Gele oder auch in Form von Aerosol-Präparaten vorliegen; geeignete Trägermaterial-Zusammensetzungen sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

Zur Applikation wird das erfindungsgemäße Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt mit einem Oxidationsmittel vermischt.

Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid, beispielsweise in 2- bis 6-prozentiger Konzentration.

Es können jedoch auch andere Peroxide wie Harnstoffperoxid und Melaminperoxid eingesetzt werden.

Es können jedoch auch andere Peroxide wie Harnstoffperoxid und Melaminperoxid eingesetzt werden.

Der pH-Wert des applikationsfertigen Haarfärbemittels, d. h. nach Vermischung mit Peroxid, kann sowohl im schwach sauren, d. h. einem Bereich von 5,5 bis 6,9, im neutralen als auch im alkalischen Bereich, d. h. zwischen pH 7,1 und 10 liegen.

Im folgenden werden verschiedene Ausführungsbeispiele zur Erläuterung der Erfindung gegeben.

## Grundlage

Stearylalkohol	8,0 (Gew.-%)
Kokosfettsäuremonoethanolamid	4,5
1,2-Propandiolmono/distearat	1,3
Kokosfettalkoholpolyglykolether	4,0
Natriumlaurylsulfat	1,0
Ölsäure	2,0
1,2-Propandiol	1,5
Na-EDTA	0,5
Natriumsulfit	1,0
Eiweißhydrolysat	0,5
Ascorbinsäure	0,2
Parfum	0,4
Ammoniak, 25%ig	1,0
Ammoniumchlorid	0,5
Panthenol	0,8
Wasser, ad	100,00

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfarbstoff-Kombinationen wurden, unter entsprechender Verringerung des Wassergehalts, in diese Grundlage eingearbeitet.

Die Ausfärbungen erfolgten jeweils an Woll-Läppchen und Strähnen aus gebleichtem Menschenhaar, durch Aufbringen einer 1 : 1-Mischung aus Farbstoff-Vorprodukt und 6%iger Wasserstoffperoxid-Lösung (pH-Wert der Mischung: 9,8) und zwanzigminütiger Einwirkung bei Zimmertemperatur, folgendem Auswaschen und Trocknen.

Es wurden die folgenden Färbungen erzielt:

## Beispiel 1

0,40 Gew.-% 4-Aminopiperidinoanilin  
0,38 Gew.-% 3-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-6-methylphenol (A31)

## Färbung

Glänzendes Malve.

## Beispiel 2

0,38 Gew.-% A31  
0,56 Gew.-% 1-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzolsulfat

## Färbung

Glänzendes Rotviolett.

## Beispiel 3

0,38 Gew.-% A31  
0,66 Gew.-% N,N-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol-

sulfat

## Färbung:

Glänzendes Blauviolett.

## Beispiel 4

0,38 Gew.-% A31  
0,71 Gew.-% 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluolsulfat  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O

## Färbung

15 Glänzendes Lilaviolett.

## Beispiel 5

0,38 Gew.-% A31  
20 0,32 Gew.-% 2-Amino-5-diethylaminotoluolhydrochlorid

## Färbung

Glänzendes Azurblau.

25

## Beispiel 6

0,38 Gew.-% A31  
0,25 Gew.-% 4-Aminophenol

30

## Färbung

Glänzendes Orange.

35

## Beispiel 7

0,38 Gew.-% A31  
0,28 Gew.-% 4-Amino-3-methylphenol

40

## Färbung

Glänzendes Rotorange.

## Beispiel 8

45

0,38 Gew.-% A31  
0,60 Gew.-% 3-(Diethylaminomethyl)-4-hydroxyanilindihydrochlorid

50

## Färbung

Glänzendes Orange.

## Beispiel 9

55

0,38 Gew.-% A31  
0,32 Gew.-% 2-Chlor-4-aminophenol

## Färbung

60

Glänzendes Hellbraun-orange.

## Beispiel 10

65

0,38 Gew. A31  
0,40 Gew.-% 2,6-Dichlor-4-aminophenol

## Färbung

Glänzendes Tiefviolett.

Beispiel 11 5

0,38 Gew.-% A31

0,60 Gew.-% 2,6-Dibrom-4-aminophenol

Färbung 10

Glänzendes Tiefviolett.

Beispiel 12 15

0,38 Gew.-% A31

0,25 Gew.-% 2-Aminophenol

Färbung 20

Glänzendes Gelborange.

Beispiel 13 25

0,38 Gew.-% A31

0,32 Gew.-% 2-Amino-4-chlorphenol

Färbung 30

Glänzendes Hellorange.

Beispiel 14 35

0,38 Gew.-% A31

0,28 Gew.-% 2-Amino-4-methylphenol

Färbung 40

Glänzendes Hellorange.

## Patentansprüche

Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Oxidationsfarbstoff-Vorprodukts, enthaltend ein Gemisch aus 45

a) 3-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-6-methylphenol und

b) mindestens einer Substanz, ausgewählt aus 1-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-5-aminotoluol, N,N-Bis-(hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Amino-5-diethylaminotoluol, 3-(Diethylaminomethyl)-4-hydroxyanilin, 2-Chlor-4-aminophenol, 2-Brom-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2,6-Dibrom-4-aminophenol, 2-Amino-4-chlorphenol, 2-Amino-4-methylphenol, 4-Aminophenol und/oder 4-Aminopiperidinoanilin bzw. deren wasserlöslichen Salzen, wobei für den Fall, daß es sich bei der Substanz um 4-Amino-3-methylphenol handelt, die Anwesenheit von 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenolen ausgeschlossen ist. 60

65